






*See English Equivalent 4,742,142*

# PRODUCTION OF GRANULAR SILICONE RUBBER

**Patent number:** JP62243621  
**Publication date:** 1987-10-24  
**Inventor:** SHIMIZU KOJI; HAMADA MITSUO  
**Applicant:** TORAY SILICONE CO  
**Classification:**  
- **international:** C08J3/16; C08L83/07  
- **european:** C08J3/16; C08J3/26  
**Application number:** JP19860089063 19860417  
**Priority number(s):** JP19860089063 19860417

**Also published as:**

 EP0242219 (A2)  
 US4742142 (A1)  
 ES2003260 (A6)  
 EP0242219 (A3)  
 EP0242219 (B1)

**Report a data error here**

**Abstract of JP62243621**

**PURPOSE:**To produce the titled product having fine and uniform shape in high productivity, by emulsifying a liquid silicone composition in water at a temperature within a specific range and dispersing the emulsion in water at a temperature above a specific level. **CONSTITUTION:**A liquid silicone composition is dispersed in water at 0-25 deg.C using a surfactant. The resultant emulsion is dispersed in water at  $\geq 25$  deg.C to effect the hardening of the above composition in granular form to obtain the objective product. The above composition is preferably a mixture of an organopolysiloxane having  $\geq 2$  lower alkenyl groups such as vinyl polysiloxane, an organopolysiloxane having H atom bonded with plural Si atoms such as methyl hydrogen polysiloxane blocked with trimethylsiloxy group at both terminals and a platinum-based catalyst such as platinum chloride.

Data supplied from the esp@cenet database - Worldwide

**THIS PAGE BLANK (USPTO)**

## ⑫ 公開特許公報(A)

昭62-243621

⑤ Int.Cl.

C 08 J 3/16  
C 08 L 83/07

識別記号

CFH  
LRN

庁内整理番号

8115-4F  
6609-4J

④ 公開 昭和62年(1987)10月24日

審査請求 未請求 発明の数 1 (全6頁)

⑥ 発明の名称 シリコーンゴム粒状物の製造方法

⑦ 特 願 昭61-89063

⑧ 出 願 昭61(1986)4月17日

⑨ 発 明 者 清 水 幸 治 市原市青葉台4丁目25番-14

⑩ 発 明 者 浜 田 光 男 木更津市大久保3丁目5番-17

⑪ 出 願 人 トーレ・シリコーン株 東京都中央区日本橋室町二丁目3番16号  
式会社

## 明 細 書

## 1. 発明の名称

シリコーンゴム粒状物の製造方法

## 2. 特許請求の範囲

1 液状シリコーンゴム組成物を界面活性剤により温度0℃～25℃の範囲で水中に乳化して水性エマルジョンを形成させ、しかる後、該水性エマルジョンを温度25℃以上の水中に分散させて液状シリコーンゴム組成物を粒状に硬化させることを特徴とする、シリコーンゴム粒状物の製造方法。

## 2 液状シリコーンゴム組成物が

(A) 1分子中に少なくとも2個の低級アルケニル基を有するオルガノポリシロキサン

(B) 1分子中に少なくとも2個のケイ素原子結合水素原子を有するオルガノポリシロキサン

(C) 白金系触媒

(A)～(B)成分の合計量100万重量部に対して白金系金属として0.1～1000重量部[ただし(A)成分1分子当りのアル

ケニル基と(B)成分1分子当りの水素原子の合計数は少なくとも5である]

から成るものである特許請求の範囲第1項記載のシリコーンゴム粒状物の製造方法。

## 3. 発明の詳細な説明

[産業上の利用分野]

本発明はシリコーンゴム粒状物の製造方法に関する。

[従来技術]

従来、シリコーンゴム粒状物の製造方法としては、シリコーンゴムをドライアイスなどで凍結した後、これを粉砕し粉末化する方法とか、シリコーンゴムをそのままグラインダーにかけて粉砕し粉末化する方法が知られている。

[発明が解決しようとする問題点]

ところが、これらの方法では、微細な粒状物を得ることが難しく、形状が極めて不均一となり、かつ、生産性に劣るという問題点があった。そこで、本発明者らは、かかる問題点を解消すべく調査検討した結果、本発明を完成させるに至った。

本発明の目的は、微細であり、形状が均一なシリコンゴム粒状物を生産性よく製造する方法を提供する。

# 【問題点の解決手段とその作用】

上記目的は、液状シリコンゴム組成物を界面活性剤により温度0℃～25℃の範囲で水中に乳化して水性エマルジョンを形状させ、しかる後、該水性エマルジョンを温度25℃以上の水の中に分散させて液状シリコンゴム組成物を粒状に硬化させることによって達成される。

これを説明すると、本発明で使用される液状シリコンゴム組成物は、反応性基を有する液状オルガノポリシロキサン、架橋剤および／または硬化触媒を主剤とする常温下で液状またはペースト状の組成物であり、常温下で放置するかまたは加熱すると硬化してゴム状弾性体になるものであり、サグタイプ、ノンサグタイプのいずれでもよい。硬化機構については付加反応型、有機過酸化物によるラジカル反応硬化型、縮合反応型が挙げられるが、硬化速度が速いことや硬化の均一性に優れる点から付加反応型が好ましい。このような付加反応型液状シリコー

構造を形成しないため良好な硬化物が得られない。かかる低級アルケニル基としてはビニル基、アリル基、プロペニル基が例示される。またかかる低級アルケニル基は分子のどこに存在してもよいが、少なくとも分子の末端に存在することが好ましい。さらに、本成分の分子構造は直鎖状、分枝を含む直鎖状、環状、網目状のいずれであってもよいが、好ましくはわずかの分枝状を含むか含まない直鎖状である。本成分の分子量は特に限定はなく、粘度の低い液状から非常に高い生ゴム状まで包含し特に限定されないが、硬化物がゴム状弾性体となるには25℃の粘度が100センチポイズ以上であることが好ましい。このようなメチルビニルオルガノポリシロキサンとしては、ビニルポリシロキサン、メチルビニルシロキサンとジメチルシロキサンの共重合体、両末端ジメチルビニルシロキシ基封鎖のジメチルポリシロキサン、両末端ジメチルビニルシロキシ基封鎖のジメチルシロキサン-メチルフェニルシロキサン共重合体、両末端ジメチルビニルシロキシ基封鎖のジメチルシロキサン-ジフェニルシロキサン-メチルビニル

ンゴム組成物として本発明において特に好ましいのは、

- (A) 1分子中に少なくとも2個の低級アルケニル基を有するオルガノポリシロキサン
- (B) 1分子中に少なくとも2個のケイ素原子結合水素原子を有するオルガノポリシロキサン
- (C) 白金系触媒

(A)～(B)成分の合計量100万重量部に対して白金系金属として0.1～1000重量部(ただし(A)成分1分子当りのアルケニル基と(B)成分1分子当りの水素原子の合計数は少なくとも5である)

から成る液状シリコンゴム組成物である。

これを説明すると、(A)成分はシリコンゴムを与えるオルガノポリシロキサンの主成分であり、(C)成分の触媒作用により(B)成分と付加反応し硬化する成分である。この(A)成分は1分子中に少なくとも2個のケイ素原子に結合した低級アルケニル基を有することが必要であり、この低級アルケニル基が2個未満であると網状

シロキサン共重合体、両末端トリメチルシロキシ基封鎖のジメチルシロキサン-メチルビニルシロキサン共重合体、両末端トリメチルシロキシ基封鎖のジメチルシロキサン-メチルフェニルシロキサン-メチルビニルシロキサン共重合体、両末端メチルビニルシロキシ基封鎖のメチル(3,3,3-トリフロロプロピル)ポリシロキサン、両末端ジメチルビニルシロキシ基封鎖のジメチルシロキサン-メチル(3,3,3-トリフロロプロピル)シロキサン共重合体、 $\text{CH}_2=\text{CH}(\text{CH}_2)_2\text{SiO}^{1/2}$ 単位と $(\text{CH}_2)_3\text{SiO}^{1/2}$ 単位と $\text{SiO}^{1/2}$ 単位からなるポリシロキサン等が例示される。本発明においては上記オルガノポリシロキサンを組合せて使用してもよい。

本発明で使用される(B)成分は、(A)成分の架橋剤であり、(C)成分の触媒作用により本成分中のケイ素原子結合水素原子が(A)成分中の低級アルケニル基と付加反応して硬化するものである。この(B)成分は1分子中に少なくとも2個のケイ素原子結合水素原子を有することが架橋剤としての働きをするために必要である。

そして前述の(A)成分の1分子中のアルケニ

ル基と(B)成分1分子中のケイ素原子結合水素原子の合計数は少なくとも5である。5未満では実質的に網状構造を形成しないので良好な成形品が得られないので好ましくない。

本成分の分子構造については特に限定はなく、直鎖状、分枝状を含む直鎖状、環状などのいずれでもよい。本成分の分子量も特に限定はないが(A)成分との相溶性を良好にするためには25℃の粘度が1~50,000センチポイズであることが好ましい。

本成分の添加量は、本成分中のケイ素原子結合水素原子の合計量と(A)成分中の全低級アルケニル基の合計量とのモル比が(0.5:1)~(20:1)となるような量が好ましいが、これはモル比が0.5:1より小さいと良好な硬化性を得にくく、20:1より大きくなると硬化物を加熱したときに硬度が大きくなる傾向にあるからである。尚、補強等のためアルケニル基を多量に含有するオルガノシロキサン類を別途添加する場合には、そのアルケニル基に見合うだけのケイ素原子結合水素原子を含む本成分を追加することが好ましい。

量100万重量部に対して白金系金属として0.1~1000重量部とされるが、これは0.1重量部以下では架橋反応が十分進行せず、1000重量部以上では不経済であるからである。通常使用される場合には白金系金属として1~100重量部程度の添加量が好ましい。

本発明に使用される液状シリコンゴム組成物は、流動性を調節したり、成形品の機械的強度を向上させるため充填剤を配合してもよい。このような充填剤としては、沈澱シリカ、ヒュームドシリカ、焼成シリカ、ヒュームド酸化チタンのような補強性充填剤、粉碎石英、ケイ藻土、アスベスト、アルミノケイ酸、酸化鉄、酸化亜鉛、炭酸カルシウムのような非補強性充填剤が例示され、そのままでヘキサメチルシラザン、トリメチルクロシラン、ポリメチルシロキサンのような有機ケイ素化合物で表面処理したものでよい。また、本発明に使用されるオルガノポリシロキサン組成物には硬化反応を抑制するための添加剤としてアセチレン系化合物、ヒドラジン類、トリアゾール類、フォスフィン類、メルカプタン類等を微量または少量添加

本成分の具体例を示すと、両末端トリメチルシロキシ基封鎖のメチルヒドロジェンポリシロキサン、両末端トリメチルシロキシ基封鎖のジメチルシロキサン-メチルヒドロジェンポリシロキサン共重合体、両末端ジメチルヒドロジェンシロキシ基封鎖のジメチルシロキサン-メチルヒドロジェンシロキサン共重合体、ジメチルシロキサン-メチルヒドロジェンシロキサン環状共重合体、 $(CH_3)_2HSiO^{1/2}$ 単位と $SiO^{2/2}$ 単位からなる共重合体、 $(CH_3)_3SiO^{1/2}$ 単位、 $(CH_3)_2HSiO^{1/2}$ 単位および $SiO^{2/2}$ 単位からなる共重合体があげられる。

(C)成分はケイ素原子結合水素原子とアルケニル基とを付加反応させる触媒であり、具体例をあげると塩化白金酸およびこれをアルコールやケトン類に溶解させたものおよびその溶液を熟成させたもの、塩化白金酸とオレフィン類との錯化合物、塩化白金酸とアルケニルシロキサンとの錯化合物、塩化白金酸とジケトンとの錯化合物、白金黒および白金を担体に保持させたものなどである。

本成分の添加量は、(A)成分と(B)成分の合計

することは、本発明の目的を損なわない限り差し支えない。その他必要に応じて顔料、耐熱剤、燐化剤、可塑剤や低モジュラス化のためにアルケニル基を1分子中に1個有するオルガノポリシロキサンなどを配合してもよい。

次に、好ましい液状シリコンゴム組成物として有機過酸化物によるラジカル反応硬化型の液状シリコンゴム組成物があり、常温で液状のビニル基含有ゾルガノポリシロキサンと触媒量の有機過酸化物を主剤とし、必要に応じて無機質充填剤、例えばヒュームドシリカ、沈澱シリカや耐熱剤、顔料などを添加したものである。有機過酸化物は分解温度が+25℃~+100℃の範囲にあるものを選択することが好ましい。

本発明においては、かかる液状シリコンゴム組成物の構成成分を低温度下で混合して液状シリコンゴム組成物をつくるのが好ましい。この混合温度は-60℃~+5℃の範囲内であり、好ましくは-30℃~0℃の範囲である。これは温度が-60℃未満になると本発明で用いられるオルガノポリシロキサンがゲル状とな

る傾向を示し、温度が+5℃を超えると混合中に硬化反応が進行し、いずれも形状が均一なエマルジョンを形成し難くなることもあるからである。

本発明においては、かくして得られた液状シリコンゴム組成物を水および界面活性剤を使って温度が0℃～25℃の範囲で乳化してエマルジョンを形成させる。このエマルジョンの形成は種々の方法によって行なうことができる。1つの方法は、液状シリコンゴム組成物に界面活性剤および水を加えて市販のホモジナイザーを通過させてエマルジョンを形成させる。また、液状シリコンゴム組成物の構成成分をホモミキサーに入れ、界面活性剤を投入し混合後、水を加えて攪拌することによって得られる。ここで使用される界面活性剤は、従来公知の水溶性シリコンエマルジョンを形成するに有用な非イオン性または陰イオン性界面活性剤または乳化剤であり特に限定されないが、白金系触媒の活性を失わせる原子、例えば硫黄原子、リン原子等を含む界面活性剤は液状シリコンゴム組成物の硬化を阻害することがあるので好ましくない。

い。

本発明においては、この工程における温度は0℃～25℃の範囲が好ましい。これは0℃未満になると水が氷結しエマルジョンを形成しない場合があり、25℃を超えると液状シリコンゴム組成物の硬化が進行し、シリコンゴム粒状物の形状が不定形になる傾向が大であるからである。

本発明においては、かくして得られた液状シリコンゴム組成物のエマルジョンを温度25℃以上の水の中に分散させ液状シリコンゴム組成物を硬化させる。これは温度が25℃未満になると本発明で使用する液状シリコンゴム組成物の硬化速度が低下しシリコンゴム粒状物の形状が不定形になる傾向があり、また、生産性が低下するので好ましくない。このエマルジョンを水の中に分散させる方法としては、数々の方法があるが、1つの方法は、このエマルジョンを温度25℃以上の温水を満たした攪拌機付混合機に少量ずつ連続して供給し、これを攪拌しながら温水中に分散させる方法がある。ここで使用される温度25℃以上の水の量は、

分散させるエマルジョンの総量に対して少なくとも2倍量を使用することが好ましい。これは2倍量未満であると、得られるシリコンゴム粒状物の形状が不定形になる傾向があるからである。

#### [実施例]

次に実施例により本発明を説明する。実施例中部とあるのは重量部を示し、粘度は25℃における値である。

#### 実施例1

分子鎖両末端がジメチルビニルシロキシ基で封鎖された粘度1000センチポイズのジメチルポリシロキサン(ビニル基含有量0.5重量%)にデンカブラック[電気化学(株)製導電性カーボンブラック、表面積 $70 \text{ m}^2/\text{g}$ ]10部、分子鎖両末端がトリメチルシロキシ基で封鎖された粘度10センチポイズのメチルヒドロジェンポリシロキサン[SiH含有量1.0重量%]6部を加えて混合し、剪断速度 $10 \text{ sec}^{-1}$ で400ポイズの粘度を有する混合物を得た(混合物A)。次に上記と同じジメチルポリシロキサン100部に上記と同じデンカブラック10部お

よび塩化白金酸のイソプロピルアルコール溶液[白金含有量3重量%]0.3部を加えて混合し上記と同様な混合物を得た(混合物B)。この混合物Aを液状シリコンゴム組成物用タンクに入れ、同様に混合物Bを別の液状シリコンゴム組成物用タンクに入れてセットした。次にこれらを予め-10℃に冷却された攪拌機付混合機に圧送ポンプを使用して送り込み、混合物Aと混合物Bを1:1の比率(重量比)で混合した(混合物C)。この混合物C500部を圧送ポンプを使用して予め+5℃に冷却されたホモミキサーに送り込み、界面活性剤[トリメチルノナノールのエチレンオキシド付加物ユニオンカーバイドコーポレーション製の非イオン系界面活性剤、ターゲットTMN-6]100部を投入し、1分間混合した後、イオン交換水1000部を加えて500回転/分の回転速度で5分間混合し液状シリコンゴム組成物のエマルジョンを得た。このときのエマルジョンの温度は+5℃であった。このエマルジョンを予め温度+80℃の水を満たした攪拌機付混合機に連続して送り込み攪拌速度5分の条件下で水

の中に分散させたところ、球状の平均粒子径20ミクロンを有するシリコーンゴム硬化物が得られた。

#### 実施例 2

分子鎖両末端がジメチルビニルシロキシ基で封鎖された粘度2000センチポイズのジメチルポリシロキサン(ビニル基含有量0.25重量%)100部に、分子鎖両末端がトリメチルシロキシ基で封鎖された粘度10センチポイズのメチルハイドロジェンポリシロキサン[SiH含有量1重量%]3部を加えて混合し、20ポイズの粘度を有する混合物を得た(混合物A)。次に上記と同じジメチルポリシロキサン100部に塩化白金酸のイソプロピルアルコール溶液(白金含有量3重量%)0.3部を加えて混合し上記と同様な混合物を得た(混合物B)。この混合物Aと混合物Bを各々別の攪拌シリコーンゴム組成物用タンクに入れて、次いでこれらのタンクを-30℃に冷却した。次に、混合物A250部と混合物B250部とを予め+5℃の冷却したホモミキサーに送り込み均一に混合した。このときの混合物の温度は+5℃であった。次

いで、界面活性剤[トリメチルノナノールのエチレンオキシド付加物ユニオンカーバイドコーポレーション製の非イオン系界面活性剤、タージトルTMN-6]100部を投入し、1分間混合した後、イオン交換水1000部を加えて800回転/分で5分間乳化させた。このときのエマルジョンの温度は+10℃であった。エマルジョン50部を取り出し、これを攪拌装置付きフラスコに入れ、次いで温度40℃の水2000部を入れた後、攪拌速度10回転/分の条件下で混合したところ、シリコーンゴム粒状硬化物が得られた。得られたシリコーンゴム粒状硬化物を水洗し乾燥した後、これを顕微鏡で観察したところ、平均粒子径10ミクロンの真球に近い形状を有するシリコーンゴム粒状硬化物であることが分かった。

#### 「発明の効果」

本発明では粒状シリコーンゴム組成物を界面活性剤により温度0℃～25℃の範囲で水中に乳化して水性エマルジョンを形成させ、しかる後、該水性エマルジョンを温度25℃以上の水中に分散させて粒状シリコーンゴム組成物を粒

状に硬化させているので、形状が均一なシリコーンゴム粒状物を生産性よく製造し得るという特徴を有する。

特許出願人 トーレ・シリコーン株式会社

手続補正 正 電

昭和62年 1月26日

特許庁長官 黒田 明雄 殿

#### 1. 事件の表示

昭和61年特許願第89063号

#### 2. 発明の名称

シリコーンゴム粒状物の製造方法

#### 3. 補正をする者

事件との関係 特許出願人

郵便番号 103

住所 東京都中央区日本橋室町二丁目3番16号  
名称 トーレ・シリコーン株式会社

代表者 森中 正巳  
(連絡先 電話0436-21-3101特許部)

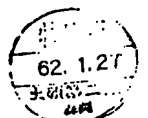
#### 4. 補正命令の日付 自発

#### 5. 補正により増加する発明の数

なし

#### 6. 補正の対象

明細書の「発明の詳細な説明」の欄



7. 補正の内容

明細書中

- (1) 第5頁14～15行目に記載の  
「メチルビニルオルガノポリシロキサン」を  
「オルガノポリシロキサン」と補正する。
- (2) 第5頁15行目に記載の  
「ビニルポリシロキサン」を  
「メチルビニルポリシロキサン」と補正する。
- (3) 第6頁6～8行目に記載の  
「両末端メチルビニルシロキシ基封鎖のメチル(3,3,3-トリフロロプロピル)ポリシロキサン」を「両末端ジメチルビニルシロキシ基封鎖のメチル(3,3,3-トリフロロプロピル)ポリシロキサン」と補正する。
- (4) 第8頁10行目に記載の  
「 $\text{SiO}_2/\text{}$ 単位」を「 $\text{SiO}_4/\text{}$ 単位」と補正する。
- (5) 第12頁21～22行目に記載の  
「方法がある。」と「ここで使用される」との間に次の文を挿入する。  
「また、このエマルジョンの中に温度25℃以上の温水を投入し、これを攪拌して、投入

された温水中に分散させる方法がある。」

- (6) 第13頁18行目に記載の  
「 $\text{SiH}$ 含有量」を「けい素原子結合水素原子含有量」と補正する。
- (7) 第15頁10～11行目に記載の  
「 $\text{SiH}$ 含有量」を「けい素原子結合水素原子含有量」と補正する。
- (8) 第16頁6行目に記載の  
「5分間乳化させた。」を「5分間攪拌し液状シリコーンゴム組成物を乳化させた。」と補正する。
- (9) 第16頁8行目に記載の  
「エマルジョン50部」を「得られた液状シリコーンゴム組成物のエマルジョン50部」と補正する。